

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090263 A1

(51) 国際特許分類: C04B 38/08
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005341
 (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願 2004-085915 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004) JP
 特願 2004-374326
 2004 年 12 月 24 日 (24.12.2004) JP

(72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 伸三 (HAYASHI, Shinzou) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 末信 宏之 (SUENOBU, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 山田 裕丈 (YAMADA, Hirotake) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 野口 康 (NOGUCHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

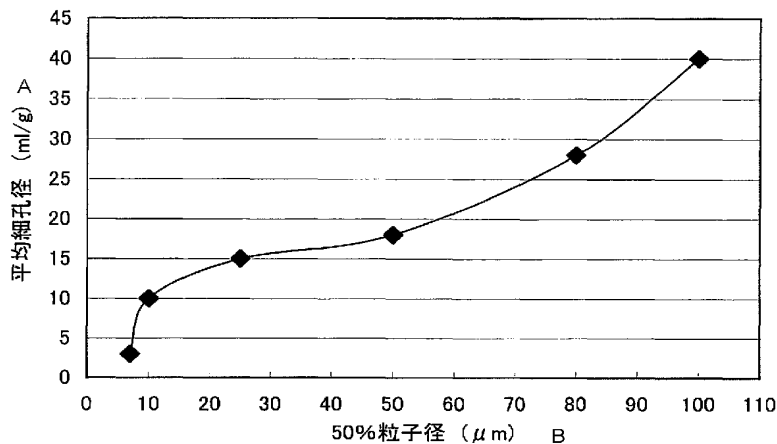
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).

(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 2 0 番 1 8 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC POROUS BODY AND METHOD FOR PRODUCING MOLDED BODY

(54) 発明の名称: セラミック多孔質体及び成形体の製造方法



A AVERAGE PORE SIZE (ml/g)
 B 50% PARTICLE SIZE (μm)

(57) Abstract: Disclosed is a ceramic porous body containing at least Si as a chemical component which is formed by a process wherein a body paste is prepared by adding a porous silica powder or a powder of a porous silica-containing compound in a molding material, the resulting ceramic body paste is molded into a predetermined shape, and then the thus-molded product is fired. By using a porous silica powder or a powder of a porous silica-containing compound as the pore-forming agent during production, the ceramic porous body does not generate a carbon dioxide gas or a harmful gas during firing and the firing time is shorter than would be the case where a conventional resin powder or carbon powder were used as the pore-forming agent. Moreover, there hardly occur changes in pore-forming characteristics during molding and deformation of the molded body.

(57) 要約: 本発明は、化学成分として少なくとも Si が含まれているセラミック多孔質体であって、成形原料中に多孔質のシリカ粉末又は多孔質のシリ

[続葉有]



WO 2005/090263 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

カ含有化合物の粉末を添加して坯土化し、得られたセラミック坯土を所定形状に成形した後、焼成することにより得られたものである。本発明のセラミック多孔質体は、製造時の造孔剤として、多孔質のシリカ粉末又は多孔質のシリカ含有化合物の粉末を用いたことにより、焼成時における炭酸ガスや有害ガスの発生が無く、焼成時間も従来の樹脂粉末やカーボン粉末を造孔剤に用いた場合より短縮することができる。更に、成形時の造孔特性の変化や成形体の変形も起こりにくい。

明 細 書

セラミック多孔質体及び成形体の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、フィルターや触媒担体などに使用されるセラミック多孔質体に関し、更に詳しくは、製造時において、有害ガスの発生を防止できるとともに、造孔特性の変化や成形体の変形が生じにくいようなセラミック多孔質体に関する。

背景技術

- [0002] セラミック多孔質体は、フィルターや触媒担体などに多く用いられており、例えば内燃機関等の熱機関又はボイラー等の燃焼装置における排気ガス浄化装置、液体燃料又は気体燃料の改質装置、上下水の浄化処理装置等に使されている。このようなセラミック多孔質体は、一般にセラミックスの粉末に造孔剤を添加し、更にバインダー、成形助剤、水などを加えて混練し、これを所定の形状に成形した後、焼成することにより得られる。造孔剤は、セラミック多孔質体中の気孔を増加させ、気孔の大きさや量を制御するために用いられている。
- [0003] 従来、セラミック多孔質体の製造に使用する造孔剤としては、焼成時に焼失する樹脂粉末やカーボン粉末が一般的であるが、これらは可燃分が多いため、焼成時間が増加したり、焼成時に炭酸ガスや有害ガスが発生するという問題がある。
- [0004] このような問題を回避するため、発泡樹脂等の中空の樹脂粒子や架橋処理澱粉等の水膨潤粒子を造孔剤に用いる方法も試みられているが(例えば、特許文献1、2参照)、中空の樹脂粒子を用いた場合には、当該粒子が混練、土練あるいは成形の際に潰れやすく、造孔特性が所望の特性から変化しやすい。特に、一体成形を目的に硬めの成形体を成形したり、連続成形機を用いて成形体を成形したりする場合には、機械的強度に乏しい発泡樹脂等の中空の樹脂粒子は潰れやすく、高気孔率のセラミック多孔質体を得るのが難しい。また、水膨潤粒子を用いた場合には、このような粒子の潰れの問題は無いが、可燃分をゼロにすることはできないため、程度の差はあるものの、前述のカーボン粉末等を用いた場合と同様の問題が生じる。

特許文献1:特開2002-326879号公報

特許文献2:特開2003-238271号公報

発明の開示

- [0005] 本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、その製造時において、造孔剤の可燃分に由来する焼成時間の増加や有害ガス等の発生を回避でき、造孔特性の変化や成形体の変形も生じにくいセラミック多孔質体を提供することを目的とする。
- [0006] 前記目的を達成するため、本発明は、化学成分として少なくともSiが含まれているセラミック多孔質体であって、成形原料中に多孔質のシリカ粉末又は多孔質のシリカ含有化合物の粉末を添加して坏土化し、得られたセラミック坏土を所定形状に成形した後、焼成することにより得られたセラミック多孔質体(第一のセラミック多孔質体)を提供するものである。
- [0007] また、本発明は、化学成分として少なくともSiが含まれているセラミック多孔質体であって、成形原料中に50%粒子径(D_{50})が10〜100 μm であるシリカゲルの粒状物を添加して坏土化し、得られたセラミック坏土を所定形状に成形した後、焼成することにより得られたセラミック多孔質体(第二のセラミック多孔質体)を提供するものである。
- [0008] 更に、本発明は、焼成することによりセラミック多孔質体となる成形体の製造方法であって、成形原料中にシリカゲルの粒状物、又はシリカゲルの粒状物と吸水性ポリマー粒子とを添加して坏土化し、得られたセラミック坏土を用いて一体成形により成形体を製造する成形体の製造方法(第一の成形体の製造方法)を提供するものである。
- [0009] 更にまた、本発明は、焼成することによりセラミック多孔質体となる成形体の製造方法であって、成形原料中にシリカゲルの粒状物、又はシリカゲルの粒状物と吸水性ポリマー粒子とを添加して坏土化し、得られたセラミック坏土を用いて連続成形機により成形体を製造する成形体の製造方法(第二の成形体の製造方法)を提供するものである。
- [0010] 本発明の第一のセラミック多孔質体は、製造時の造孔剤として、多孔質のシリカ粉末又は多孔質のシリカ含有化合物の粉末を用いたことにより、焼成時における炭酸

ガスや有害ガスの発生が無く、焼成時間も従来の樹脂粉末やカーボン粉末を造孔剤に用いた場合より短縮することができる。更に、成形時の造孔特性の変化や成形体の変形も起こりにくい。また、本発明の第二のセラミック多孔質体は、製造時の造孔剤として、所定の50%粒子径(D_{50})を有するシリカゲルの粒状物を用いたことにより、第一のセラミック多孔質体と同様に、焼成時における有害ガスの発生が無く、焼成時間も短縮でき、成形時の造孔特性の変化や成形体の変形等の欠陥も起こりにくい。更に、本発明の第一及び第二の成形体の製造方法は、製造時の造孔剤として、混練、土練あるいは成形の際に潰れにくく、成形の際に成形体に変形しにくいシリカゲルや吸水性ポリマー粒子を用いたことにより、一体成形により成形体を成形したり、連続成形により成形体を成形したりしても、造孔剤が潰れず、最終的に焼成することによって高气孔率で変形等の欠陥の無いのセラミック多孔質体を得られる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]造孔剤の50%粒子径と多孔質体の平均細孔径との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 前述のとおり、本発明の第一のセラミック多孔質体は、化学成分として少なくともSiが含まれているセラミック多孔質体であって、成形原料中に多孔質のシリカ粉末又は多孔質のシリカ含有化合物の粉末を添加して坏土化し、得られたセラミック坏土を所定形状に成形した後、焼成することにより得られたものである。

[0013] 本発明の第一のセラミック多孔質体における多孔質のシリカ粉末及び多孔質のシリカ含有化合物の粉末は、セラミック多孔質体の製造時に、造孔剤として成形原料中に添加されるものであるが、これらの粉末は、何れも焼成時に焼失する可燃分を含まない無機粉末であるので、樹脂粉末やカーボン粉末あるいは水膨潤粒子を造孔剤として用いた場合のように成形体の焼成時に造孔剤の可燃分に由来する炭酸ガスや有害ガスを発生することが無く、焼成時間も従来の樹脂粉末やカーボン粉末を造孔剤に用いた場合より短縮することが可能となる。また、中空の樹脂粒子のように、低強度で容易に潰れるものではないので、成形時に潰れて造孔特性が変化することがない。

[0014] 本発明の第一のセラミック多孔質体は、造孔剤として多孔質のシリカ粉末又は多孔

質のシリカ含有化合物の粉末を用いるため、例えばコーゼライトのように、化学成分として少なくともSiが含まれているセラミック多孔質体である必要があり、前記のような造孔剤を所定量添加した状態で、目的とする組成となるように成形原料を配合する。

[0015] 第一のセラミック多孔質体に用いられる多孔質のシリカ粉末としては、不定形シリカ粉末(非晶質シリカ粉末)であることが好ましく、具体的には、シリカゲルが好適に使用できる。また、第一のセラミック多孔質体に用いられる多孔質のシリカ含有化合物の粉末としては、不定形シリカ含有化合物の粉末であることが好ましく、また、その化合物の組成としては、例えばコーゼライト組成のものが好ましく使用できる。

[0016] 第一のセラミック多孔質体に用いられる多孔質のシリカ粉末及び多孔質のシリカ含有化合物の粉末は、何れもその嵩密度が $1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $0.2\sim 1\text{g}/\text{cm}^3$ であるとより好ましい。これら粉末の嵩密度が $1\text{g}/\text{cm}^3$ を超えると当該粉末による造孔機能が低くなって、所望の多孔質体を得難くなり、 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると焼成時に当該粉末成分の融点近くで、大きな収縮をきたすために、造孔機能の低下(気孔率の低下)や成形体のクラック発生の要因となる。

[0017] なお、ここにいう「嵩密度」とは、ホソカワミクロン社製のPT-R(商品名)を使用して測定された嵩密度を意味するものとする。

[0018] 第一のセラミック多孔質体に用いられる多孔質のシリカ粉末及び多孔質のシリカ含有化合物の粉末の添加量は、当該粉末添加後における成形原料全体の40体積%以下とすることが好ましく、 $5\sim 40$ 体積%とすることがより好ましい。これら粉末の添加量が成形原料全体の40体積%程度となるまでは、その添加量の増加に伴って、得られるセラミック多孔質体の気孔率が上昇するが、40体積%を超えると、焼成時における成形体の収縮量が大きくなって、却って気孔率が低下する傾向にある。また、これら粉末の添加量が成形原料全体の5体積%未満の場合は、気孔率の上昇効果が小さいため、添加するメリットが少ない。

[0019] 造孔剤として使用するこれら粉末は、セラミックス粉末等の成形原料に添加され、更にこれにバインダー、成形助剤、水などを加えて混練することにより坏土化される。そして、このセラミック坏土を所定形状に成形した後、焼成することにより本発明のセラミック多孔質体が得られる。

- [0020] 造孔剤として多孔質のシリカ粉末や多孔質のシリカ含有化合物の粉末を使用した場合、通常、当該粉末は、焼成の過程で熔融した後、他の成形原料成分と反応してシリカ含有化合物となる。例えば、成形原料と造孔剤である多孔質のシリカ粉末とがコーゼライト組成となるように配合されている場合には、熔融したシリカ粉末は、焼成過程で他の成形原料成分と反応し、最終的にコーゼライト組成の化合物となってセラミック多孔質体中に残存する。
- [0021] 本発明の第二のセラミック多孔質体は、化学成分として少なくともSiが含まれているセラミック多孔質体であって、成形原料中に50%粒子径(D_{50})が10〜100 μm であるシリカゲルの粒状物を添加して坯土化し、得られたセラミック坯土を所定形状に成形した後、焼成することにより得られたものである。
- [0022] 第二のセラミック多孔質体におけるシリカゲルの粒状物は、セラミック多孔質体の製造時に、造孔剤として成形原料中に添加されるものであり、その50%粒子径(D_{50})が10〜100 μm のものである。無機多孔質材料であるシリカゲルを造孔剤として用いることにより、造孔剤として可燃物を用いた場合の不具合、例えば、クラックの発生、焼成時間の延長、あるいは二酸化炭素・有害ガスの発生等を有効に防止することができる。また、シリカゲルは多孔質体からなる粒子であり、中空樹脂粒子と同様に単位質量当たりの造孔効果が大きいことから、少量の添加で高気孔率の多孔質体を得ることができる。その一方で、中空樹脂粒子と比較すると機械的強度が高く、原料の混合・混練、あるいは成形の際に粒子が潰れてしまうことが少ないため、添加量に相応する造孔効果を得ることが可能である。
- [0023] シリカゲルとは、主成分であるモノケイ酸($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)の分子が相互に結合された三次元網目骨格を有し、その三次元網目骨格の間隙に微細な細孔が多数形成されたキセロゲルである。第二のセラミック多孔質体では、このようなシリカゲルの粒状物からなる造孔剤を用いる。この「粒状物」とは、特に造粒された粒子であることを必要とせず、一般に粉状物と称されるものを含む概念である。
- [0024] 第二のセラミック多孔質体において、シリカゲルは、主成分がモノケイ酸であればよく、本発明の効果を阻害しない限りにおいて他の成分が含まれていてもよいが、シリカゲルを構成するSiの全金属元素に占める割合が、95〜99.99mol%であるような

Si含有率が高いものであることが好ましい。

- [0025] シリカゲルには主成分であるシリカの他、シリカゲルの製造過程において添加せしめる酸やアルカリ等の成分が残存している場合がある。これらの成分が多量に残存することにより、Siの含有率が前記範囲未満となると、造孔剤を含む成形体を焼成した際にその成形体（ひいては焼結体）が必要以上に収縮してしまうおそれがあり好ましくない。
- [0026] Siの含有率は、例えば、重量法や蛍光X線分析装置（XRF：X-ray Fluorescence Spectrometer）等の従来公知の分析方法・装置によって算出することができる。ただし、本明細書においてSiの含有率を示す場合には、重量法により算出された値を示すものとする。
- [0027] 第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物は、50%粒子径(D_{50})が10～100 μm の範囲内の粒状物であることが必要であり、10～80 μm の範囲内の粒状物であることが好ましく、10～50 μm の範囲内の粒状物であることが更に好ましい。50%粒子径をこの範囲内とすることにより、実用可能な平均細孔径を備えた多孔質体を得ることができる。
- [0028] 50%粒子径が前記範囲未満であると、得られる多孔質体の平均細孔径が急激に小さくなるため、フィルターのようにガスや液体の透過性が要求される用途において使用することが困難となる。例えば、ディーゼルエンジン自動車等のディーゼル機関から排出される粒子状物質（PM：Particulate Matter）を捕集するディーゼルパーティキュレートフィルタ（DPF：Diesel Particulate Filter）の場合には、平均細孔径が10 μm 以上であることが好ましいが、50%粒子径が10 μm 未満であると、そのような平均細孔径の多孔質体を得ることが困難となる場合がある。
- [0029] 一方、50%粒子径が前記範囲を超えると、焼成の際に骨材粒子同士が焼結されて強固なネックが形成されるのを阻害する場合があります、骨材粒子同士の結合力の低下に起因して、焼結体の機械的強度が低下し、酷い場合には焼結体が崩壊するおそれもある。
- [0030] なお、本明細書において「 $x\%$ 粒子径(D_x)」というときは、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（例えば、商品名：LA-920、堀場製作所製、等）により測定される粒

子径であって、粒状物の累積質量が粒状物の全質量に対してx%となる点の粒子径を意味する。例えば、ガラスビーカー中にて測定対象となる粒状物1gをイオン交換水50gに超音波分散により分散させ、その懸濁液を適当な濃度に希釈して測定装置のセル内に注入し、更に、測定装置内で2分間超音波分散を行った後に粒子径の測定を行う方法等により測定することができる。この測定方法においては、「50%粒子径(D_{50})」が、いわゆる平均粒子径ということになる。

- [0031] 第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物は、50%粒子径(D_{50})との関係で、下記式(1)及び下記式(2)によって規定される粒度分布を有するものであることが好ましい。粒度分布をこの範囲内とし、粒度分布をよりシャープにすることにより、実用可能な平均細孔径を備えた多孔質体を得ることができる。

$$0.1 \leq D_{10} / D_{50} \leq 0.5 \quad \cdots (1)$$

$$2 \leq D_{90} / D_{50} \leq 5 \quad \cdots (2)$$

(ただし、 D_{50} :50%粒子径、 D_{10} :10%粒子径、 D_{90} :90%粒子径)

- [0032] D_{10} / D_{50} が前記範囲未満であると、得られる多孔質体の平均細孔径が急激に小さくなるため、平均細孔径が10 μ m以上の多孔質体を得ることが困難となる場合がある。一方、 D_{10} / D_{50} が前記範囲を超えると、第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物を篩い分けにより得る際にその回収率が低くなる点において好ましくない。上記の効果をより確実に得るためには、 D_{10} / D_{50} は0.2〜0.5であることが更に好ましく、0.3〜0.5であることが特に好ましい。

- [0033] また、 D_{90} / D_{50} が前記範囲未満であると、第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物を篩い分けにより得る際にその回収率が低くなる点において好ましくない。一方、 D_{90} / D_{50} が前記範囲を超えると、得られる多孔質体の平均細孔径が急激に小さくなるため、平均細孔径が10 μ m以上の多孔質体を得ることが困難となる場合がある。上記の効果をより確実に得るためには、 D_{90} / D_{50} は2〜4であることがより好ましく、2〜3であることが特に好ましい。

- [0034] 第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物は、アスペクト比1〜5の粒子を90〜100質量%含むものであることが好ましい。アスペクト比1〜5の粒子の含有率が前記範囲を外れると、焼成後にできる気孔の真円度が低くなりガス透過の

圧力損失が高くなる点において好ましくない。上記の効果をより確実に得るためには、アスペクト比1〜5の粒子を95〜100質量%以上含むものであることがより好ましく、98〜100質量%以上含むものであることが特に好ましい。

- [0035] 一般に、「アスペクト比」とは、粒子の短径に対する長径の比率をいい、本明細書においては、アスペクト比1〜5の粒子の含有率を以下のようにして決定する。すなわち、シリカゲルの粒状物を走査型電子顕微鏡で撮影し、その撮影画像の $622\mu\text{m} \times 419\mu\text{m}$ の領域から任意の50個の粒子を選択し、その長径と短径から各粒子のアスペクト比を算出し、その50個の粒子中のアスペクト比1〜5の粒子の比率を、アスペクト比1〜5の粒子の含有率とする。この際、粒子の短径は、その粒子の重心を通過する最短の粒子径、粒子の長径は、その粒子の重心を通過する最長の径とする。
- [0036] 第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物は、粒子径 $100\mu\text{m}$ を超える粒子を実質的に含まないものであることが好ましい。粒子径 $100\mu\text{m}$ を超える粗大粒子を実質的に含まないものとするにより、多孔質体に粗大な細孔が形成され、その部分が欠陥となることを有効に防止することができる。また、例えば、押出成形法を利用して極めて薄い隔壁を有するハニカム構造の成形体を得るような場合に、押出用口金のスリット(ここから押し出された部分が隔壁となる)が目詰まりし、押出圧力が上昇する不具合を有効に防止することも可能である。
- [0037] なお、ここにいう「実質的に含有しない」とは、粒子径 $100\mu\text{m}$ を超える粒子が0〜0.01質量%であること、換言すれば、粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下の粒子が99.99〜100質量%であることを意味するものとする。
- [0038] 第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物は、細孔容積0.4〜2.0ml/gの多孔質体からなるものであることが好ましい。細孔容積をこの範囲内とすることにより、添加量に相応する造孔効果を得ることができる。
- [0039] 細孔容積が前記範囲未満であると、十分な造孔効果を得ることが困難となる場合がある。一方、細孔容積が前記範囲を超えると、粒状物の機械的強度が低下し、原料の混合・混練、あるいは成形の際に粒子が潰れてしまい、添加量に相応する造孔効果が得られない場合がある。上記の効果をより確実に得るためには、細孔容積は0.6〜2.0ml/gであることが更に好ましく、1.0〜2.0ml/gであることが特に好まし

い。

[0040] なお、ここにいう「細孔容積」とは、水銀ポロシメーター（商品名：オートポア9405型、マイクロメリテック社製）を使用して測定された細孔容積を意味するものとする。

[0041] 第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物は、比表面積（JIS-R1626） $100\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ の粒子からなるものであることが好ましい。比表面積をこの範囲内とすることにより、得られる焼結体の機械的強度を確保しつつ、十分な造孔効果を得ることができるという効果がある。

[0042] 比表面積が前記範囲未満であると、造孔効果が不十分となる場合があり好ましくない。一方、比表面積が前記範囲を超えると、得られる焼結体の機械的強度が低下するおそれがあり好ましくない。上記の効果をより確実に得るためには、比表面積は $300\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましく、 $600\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ であることが特に好ましい。

[0043] なお、ここにいう「比表面積」とは、JIS-R1626（ファインセラミックス粉体の気体吸着BET法による比表面積の測定方法）の記載に準拠して測定された比表面積を意味するものとする。

[0044] 第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物は、50%粒子径（ D_{50} ）が $10\sim 150\mu\text{m}$ であるシリカゲルの原料粒状物を目開き $44\sim 210\mu\text{m}$ のスクリーンを通過させて篩い分けをし、その50%粒子径（ D_{50} ）を $10\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内に制御することにより得られたものであることが好ましい。なお、原料粒状物は50%粒子径が $10\sim 120\mu\text{m}$ であるとより好ましい。

[0045] 原料粒状物の50%粒子径が前記範囲未満であると、篩い分けを行っても50%粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上の粒状物を得られない場合がある。一方、原料粒状物の50%粒子径が前記範囲を超えると、篩い分けを行っても50%粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の粒状物を得られない場合がある。50%粒子径のみならず後述する粒度分布を適正なものとするという観点からは、原料粒状物として50%粒子径が $25\sim 100\mu\text{m}$ の粒状物を用いることが更に好ましく、50%粒子径が $25\sim 80\mu\text{m}$ の粒状物を用いることが特に好ましい。

[0046] また、第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物を製造するに当

たつては、原料粒状物として50%粒子径が制御されたものを用いることに加え、50%粒子径(D_{50})との関係で、下記式(3)及び下記式(4)によって規定される粒度分布を有するものを用いることが好ましい。

$$0.05 \leq D_{10} / D_{50} \leq 0.5 \quad \cdots (3)$$

$$2.0 \leq D_{90} / D_{50} \leq 8.0 \quad \cdots (4)$$

(ただし、 D_{50} :50%粒子径、 D_{10} :10%粒子径、 D_{90} :90%粒子径)

- [0047] D_{10} / D_{50} が前記範囲内の原料粒状物を用いることによって、下記式(1)によって規定される粒度分布を有する粒状物を得ることができる。上記の効果をより確実に得るためには、原料粒状物の D_{10} / D_{50} が0.07～0.5の範囲内の原料粒状物を用いることがより好ましく、0.08～0.5の範囲内の原料粒状物を用いることが特に好ましい。

$$0.1 \leq D_{10} / D_{50} \leq 0.5 \quad \cdots (1)$$

- [0048] また、 D_{90} / D_{50} が前記範囲内の原料粒状物を用いることによって、下記式(2)によって規定される粒度分布を有する粒状物を得ることができる。上記の効果をより確実に得るためには、原料粒状物の D_{90} / D_{50} が2～7の範囲内の原料粒状物を用いることがより好ましく、2～6の範囲内の原料粒状物を用いることが特に好ましい。

$$2 \leq D_{90} / D_{50} \leq 5 \quad \cdots (2)$$

- [0049] 第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物を製造するに当たっては、前記の原料粒状物を目開き44～210 μm のスクリーンを通過させて篩い分けをする必要がある。50%粒子径が10～100 μm の範囲内に制御された粒状物を得るためである。

- [0050] スクリーンの目開きが前記範囲未満であると、 D_{10} / D_{50} の値が小さくなるという不具合がある点において好ましくない。一方、スクリーンの目開きが前記範囲を超えると、100 μm を超える粗大粒子を除去することが困難となるという不具合がある。上記の効果をより確実に得るためには、目開き85～170 μm のスクリーンを通過させて篩い分けをすることが好ましく、目開き85～145 μm のスクリーンを通過させて篩い分けをすることが更に好ましい。

- [0051] 前記のような目開きのスクリーンを通過させて篩い分けをする限り、篩い分けの方法は特に限定されるものではなく、振動篩法、遠心篩法、気流篩法等の従来公知の篩

い分け法を適宜採用することができるが、気流篩法を用いるのが特に好ましい。

[0052] シリカゲルはそれ自体が多孔質体であり、見かけ密度が小さい軽量の粒子であるため、気流に乗りやすく、気流篩法による分級処理が適していることによる。一方、軽量のシリカゲル粒子は振動篩や遠心篩では十分な処理能力を確保できない場合がある。気流篩法により篩い分けを行う方法としては、例えば、所定の目開き径を有する円筒状スクリーンを備えた気流分級機(例えば、商品名:ファインシフターMTS-D101、大川原製作所製)を用い、円筒状スクリーンの内部空間に原料粒状物を気流とともに投入し、円筒状スクリーンの外部から風力吸引しながら、原料粒状物を円筒状スクリーンを通過させて篩い分けをする方法等が挙げられる。このような方法は分級処理能力が高く、生産効率を向上させることができる点において好ましい。

[0053] なお、原料粒状物は、例えば、ケイ酸ナトリウム(水ガラス: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$)に対して、10〜95℃の冷却下、塩酸や硫酸等の酸を添加しながら激しく攪拌することにより両物質を反応させてヒドロゲルを得、これを硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)等の塩基で中和した後、水洗した後、20〜150℃で乾燥・焼成することにより得ることができる。

[0054] 50%粒子径が制御された原料粒状物を得るための方法としては、例えば、反応時のpHにより一次粒子径を調整する方法等が挙げられる。ケイ酸ナトリウムと酸を反応させる際に、pH7未満の酸性域で反応させると、シリカの表面水酸基の解離が少なくなるため、50%粒子径が小さいシリカゲル粒状物を得ることができる。一方、pH7を超える塩基性域で反応させると、水酸化物イオン(OH^-)が触媒として作用し、シリカ分子間にシロキサン結合が形成されるため、50%粒子径が大きいシリカゲル粒状物を得ることができる。ただし、既存のシリカゲル粒状物を粉碎し、分級することにより、あるいは市販のシリカゲル製品の中から目的に合致したものを適宜選択することにより、50%粒子径が制御された原料粒状物を得てもよい。

[0055] なお、第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物として好適な他の条件(例えば、粒度分布、アスペクト比、細孔容積、比表面積等)を満たすシリカゲル粒状物についても、現在市販されている多種多様なシリカゲル製品の中からそれらの条件を満たすものを適宜選択し、あるいは粉碎・分級等の処理を施すことにより得ることができる。

- [0056] 第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物は、例えば、骨材粒子（セラミック粉末等）、分散媒（水等）、有機バインダー、成形助剤等の原料とともに混合して用いることができる。この混合物を混練して坏土を得、その坏土を押出成形等の方法により所望の形状に成形し、乾燥し、焼成すると、その焼結体としてセラミック多孔質体を得ることができる。
- [0057] なお、第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物は、シリカを主たる成分とするため、シリカを構成成分とするセラミック多孔質体を得る際には、骨材粒子の一部として添加することができる。このような方法は、骨材粒子自体が造孔剤として作用することになるため、別途、造孔剤を添加する必要がない点で有用な方法である。
- [0058] 例えば、コーージェライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)は、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ等をコーージェライトの理論組成となるように混合したものを原料とし、これらの混合物を焼成することにより得られる。この際のシリカの全部又は一部に代えて前述のようなシリカゲルの粒状物を用いることにより、別途、造孔剤を添加することなく、用途に適合した気孔率や平均細孔径のコーージェライト多孔質体を得たり、通常の焼成操作のみでは得難い高气孔率のコーージェライト多孔質体を得たりすることが可能となる。シリカを構成成分とするセラミックとしては、コーージェライトの他、ムライト、フォルステライト、ファイアライト、エンスタタイト、シリカガラス、クリストバライト、陶磁器等が挙げられ、これらのセラミックについてはコーージェライトと同様に前記シリカゲルの粒状物を使用することによる効果を楽しむことができる。
- [0059] 本発明の第一及び第二のセラミック多孔質体の形状には特に制限はなく、その使用目的に応じて適宜選択することができる。例えば、フィルターや触媒担体等に用いる場合には、それらの用途に適した形状として一般的に知られているハニカム形状とすることができる。
- [0060] 本発明の第一の成形体の製造方法は、焼成することによりセラミック多孔質体となる成形体の製造方法であって、成形原料中にシリカゲルの粒状物、又はシリカゲルの粒状物と吸水性ポリマー粒子とを添加して坏土化し、得られたセラミック坏土を用いて一体成形により成形体を製造するものである。また、本発明の第二の成形体の製

造方法は、焼成することによりセラミック多孔質体となる成形体の製造方法であって、成形原料中にシリカゲルの粒状物、又はシリカゲルの粒状物と吸水性ポリマー粒子とを添加して坯土化し、得られたセラミック坯土を用いて連続成形機により成形体を製造するものである。

[0061] シリカゲルの粒状物や吸水性ポリマー粒子は、従来、造孔剤として広く使用されていた発泡樹脂等の中空の粒子などに比して、機械的強度が高く、潰れにくい。したがって、シリカゲルの粒状物や吸水性ポリマー粒子を造孔剤として添加した坯土を用い、一体成形のために硬めの成形体を成形したり、連続成形機を用いて成形体を成形したりしても、混練、土練、あるいは成形の際に容易に潰れることがなく、そのため得られた成形体を最終的に焼成することにより高気孔率で変形等の欠陥のないセラミック多孔質体が得られる。

[0062] シリカゲルの粒状物は、単独で造孔剤として添加してもよく、吸水性ポリマー粒子とともに添加してもよい。吸水性ポリマー粒子とともに添加する場合は、シリカゲルの粒状物と吸水性ポリマー粒子との質量比（シリカゲルの粒状物の質量／吸水性ポリマー粒子の質量）が、0.25～9程度となるようにするのが好ましい。この質量比が0.25未満だと、成形体の焼成時に可燃分に由来する炭酸ガスや有害ガスの発生が多くなり、また、可燃分燃焼時の発熱を小さくして焼成時のクラックの発生を抑える必要があるため、焼成時間が長くなるというデメリットがあり、一方、この質量比が9を超えると、吸水性ポリマー粒子を添加したことによる造孔効果がほとんど現れず、添加する原料の種類が増えるだけとなり、生産上非効率的である。

[0063] シリカゲルの粒状物の好ましい態様は、前述の第二のセラミック多孔質体に用いられるシリカゲルの粒状物と同様である。また、吸水性ポリマー粒子としては、粒子状で、吸水後の平均粒径が2～200 μm であるようなものが好ましい。

実施例

[0064] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0065] （実施例1～8、比較例1及び2）

造孔剤としてシリカゲル（水澤化学（株）製：P707M（商品名）、平均粒子径：120 μm

m、嵩密度:0.45g/cm³)、又は多孔質マグネシウムシリケートの粉末(水澤化学(株)製:P-1(商品名)、平均粒子径:15 μ m、嵩密度:0.85g/cm³)を使用し、表1に示すように、このシリカゲルの添加量を0〜18質量%の範囲で、また、多孔質マグネシウムシリケートの粉末の添加量を0〜40質量%の範囲でそれぞれ変化させて、タルク、シリカ、アルミナ、カオリン及び水酸化アルミニウムの粉末とコーゼライト組成となるように配合し、成形原料とした。これに成形バインダーとしてメチルセルロース(信越化学(株)製:SM4000(商品名))、成形助剤として界面活性剤及び水を加えて混練し、セラミック坏土を調製した。なお、表1に示すバインダー、成形助剤及び水の配合量は、造孔剤を含む前記成形原料全体の量を100質量%としたときの、それに対する配合量(外配)である。こうして得られたセラミック坏土を用いて、押し出し成形によりハニカム形状の成形体(直径:40mm、長さ:100mm)を作製し、120℃で1時間乾燥した後、1350℃で2時間焼成して、セラミック多孔質体を得た。得られたセラミック多孔質体について、その気孔率を測定し、結果を表1に示した。

[0066] [表1]

	嵩密度	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
タルク	2.6g/cm ³	40.0質量%	0.0質量%	40.0質量%	40.0質量%	40.0質量%	40.0質量%	40.0質量%	40.0質量%	20.0質量%	10.0質量%
カオリン	2.6g/cm ³	19.0質量%	19.0質量%	19.0質量%	19.0質量%	19.0質量%	19.0質量%	19.0質量%	8.0質量%	19.0質量%	19.0質量%
シリカ	2.6g/cm ³	12.5質量%	12.5質量%	0.0質量%	2.5質量%	5.0質量%	7.5質量%	10.5質量%	0.0質量%	12.5質量%	12.5質量%
アルミナ	3.9g/cm ³	13.5質量%	13.5質量%	13.5質量%	13.5質量%	13.5質量%	13.5質量%	13.5質量%	19.0質量%	13.5質量%	13.5質量%
水酸化アルミニウム	2.8g/cm ³	15.0質量%	15.0質量%	15.0質量%	15.0質量%	15.0質量%	15.0質量%	15.0質量%	15.0質量%	15.0質量%	15.0質量%
シリカゲル	0.45g/cm ³	0.0質量%	0.0質量%	12.5質量%	10.0質量%	7.5質量%	5.0質量%	2.0質量%	18.0質量%	0.0質量%	0.0質量%
多孔質 マグネシウムシリケート	0.85g/cm ³	0.0質量%	40.0質量%	0.0質量%	0.0質量%	0.0質量%	0.0質量%	0.0質量%	0.0質量%	20.0質量%	30.0質量%
バインダー	1.1g/cm ³	4.0質量%	4.0質量%	4.0質量%	4.0質量%	4.0質量%	4.0質量%	4.0質量%	4.0質量%	4.0質量%	4.0質量%
成形助剤	1.0g/cm ³	0.5質量%	0.5質量%	0.5質量%	0.5質量%	0.5質量%	0.5質量%	0.5質量%	0.5質量%	0.5質量%	0.5質量%
水	1.0g/cm ³	35.0質量%	81.0質量%	48.6質量%	47.0質量%	42.0質量%	39.0質量%	36.5質量%	39.0質量%	58.0質量%	69.5質量%
気孔率		45.0%	48.8%	56.1%	55.4%	53.0%	51.4%	50.0%	53.5%	58.2%	58.3%

[0067] 表1に示すとおり、造孔剤としてシリカゲルを用いた場合、シリカゲルの添加量が12.5質量%(28体積%)程度までの範囲においては、シリカゲルの添加量が増加するに伴って気孔率が上昇することがわかった。ただし、シリカゲルの添加量が18質量%(41体積%)となると、焼成時の成形体の収縮が大きくなり、添加量が12.5質量%の場合よりも気孔率が低下した。また、造孔剤として多孔質マグネシウムシリケートの粉末を用いた場合には、その添加量が30質量%(35.3体積%)程度までの範囲においては高い気孔率が得られるが、40質量%(47体積%)となると、焼成時の成形体の収縮が大きくなり、気孔率が大きく低下した。

[0068] (実施例9及び10、比較例3及び4)

造孔剤としてシリカゲル(水澤化学(株)製:P707M(商品名)、平均粒子径:120 μ m、嵩密度:0.45g/cm³)を使用した場合と、従来使用されている発泡樹脂(松本油脂製薬(株)製:マイクロスフェアF-50E(商品名))を使用した場合とで、セラミック坏土を調製する際の混練時間を変えながら、成形体の成形状態及び最終的に得られたセラミック多孔質体の気孔率の比較を行い、その結果を表2に示した。なお、原料等の配合は表2に示すとおりであり、セラミック坏土の調製、成形方法、成形体形状、乾燥・焼成方法等については、前記(実施例1〜8、比較例1及び2)に準じた。成形体の成形状態については、成形体の表面にササクレ状の欠陥が無く良好な表面状態のものを「○」、成形体の表面にササクレ状の欠陥が若干有るものを「△」、成形体の表面にササクレ状の欠陥が多いものを「×」とした。

[0069] [表2]

	高密度	比較例3	比較例4	実施例9	実施例10
タルク	2.6g/cm ³	40.0質量%	40.0質量%	40.0質量%	40.0質量%
カオリン	2.6g/cm ³	19.0質量%	19.0質量%	19.0質量%	19.0質量%
シリカ	2.6g/cm ³	12.5質量%	12.5質量%	0.0質量%	0.0質量%
アルミナ	3.9g/cm ³	13.5質量%	13.5質量%	13.5質量%	13.5質量%
水酸化アルミニウム	2.8g/cm ³	15.0質量%	15.0質量%	15.0質量%	15.0質量%
シリカゲル	0.45g/cm ³	0.0質量%	0.0質量%	12.5質量%	12.5質量%
発泡樹脂	0.03g/cm ³	2.5質量%	2.5質量%	2.5質量%	2.5質量%
バインダー	1.1g/cm ³	4.0質量%	4.0質量%	4.0質量%	4.0質量%
成形助剤	1.0g/cm ³	0.5質量%	0.5質量%	0.5質量%	0.5質量%
水	1.0g/cm ³	35.0質量%	35.0質量%	48.6質量%	48.6質量%
混練時間		30min	60min	30min	60min
成形状態		×	○	△	○
気孔率		58.0%	51.2%	56.1%	56.3%

[0070] 表2に示すとおり、造孔剤として発泡樹脂を添加することによっても、高い気孔率を得ることは可能であるが、良好な成形状態を得るためには、セラミック坯土を調製する際の混練時間を長くする必要があり、それによって気孔率が低下する。一方、造孔剤としてシリカゲルを用いた場合においては、混練時間を長くすることによる気孔率の変動は小さく、高気孔率を保持したまま良好な成形状態の成形体を得ることができる。

[0071] (実施例11～18、比較例5及び6)

50%粒子径 D_{50} が異なるシリカゲル粒状物を用意した。これらのシリカゲル粒状物は、いずれもアスペクト比1～5の粒子を90～100質量%含み、比表面積100～1000m²/gの粒子からなり、全金属元素の総モル数に対して95mol%以上のケイ素を含むものであった。これらのシリカゲル粒状物と、タルク(平均粒子径15μm)、カオリン(平均粒子径7μm)、及びアルミナ(平均粒子径2μm)の各粉末からなるセラミック原料をコーゼライト組成(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)となるように混合した。

[0072] これらのセラミック原料100質量部に対して、5質量部のメチルセルロース粉末を有機バインダーとして添加し、乾式混合を行った。なお、シリカゲル粒状物としては、全て細孔容積が1ml/gのものを用いた。また、シリカゲル粒状物の量は、セラミック原料全質量のうち13質量%とした。

[0073] その後、前記の混合物をシグマ型ニーダーにより混練して坯土を得、その坯土を真

空土練機を用いて押し出すことにより、円柱状(外径50mm ϕ)に成形された円柱状坯土を得た。幅0.3mm、ピッチ1.8mmのスリットが格子状に形成されたハニカム成形用口金が装着された外径60mm ϕ のプランジャーを別途用意し、前記の円柱状坯土をこのプランジャーに充填し、押し出す方法により、隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム成形体を得た。このハニカム成形体は、外径40mm ϕ 、長さ60mmのものであった。

[0074] 上記のハニカム成形体を60～80℃で乾燥し、1380～1430℃で焼成することにより、コージェライト多孔質体を得た。このコージェライト多孔質体は、外径38mm ϕ 、長さ55mm、セル形状が約1.8mm \times 1.8mmの正方形、隔壁厚さが0.3mm、セル密度が約30セル/cm²のものであった。これらのコージェライト多孔質体について気孔率及び平均細孔径を測定した結果を表3及び図1に示す。なお、気孔率及び平均細孔径については、水銀ポロシメーター(商品名:オートポア9405型、マイクロメリテック社製)を使用して測定した。

[0075] [表3]

造孔材	比較例5	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例6
D ₁₀	0.7	2	1.5	2.5	5	7.5	5	10	18	25
D ₅₀	7	10	25	25	25	25	50	80	100	150
D ₉₀	35	52	140	125	75	50	200	350	360	420
D ₁₀ /D ₅₀	0.1	0.2	0.06	0.1	0.2	0.3	0.1	0.13	0.18	0.17
D ₉₀ /D ₅₀	5	5.2	5.6	5	3	2	4	4.4	3.6	2.8
気孔率 (体積%)	48	51	52	48	49	53	52	51	50	—
平均細孔径 (μm)	3	10	10	16	18	24	27	31	40	—

※ 比較例6は焼成の際に成形体が崩壊し、多孔質体を得られなかった。

[0076] 50%粒子径が10〜100 μmのシリカゲル粒状物を造孔剤として用いた実施例11

ー18のコージェライト多孔質体は、DPF用途で必要とされる $10\mu\text{m}$ 以上の平均細孔径を有しており、良好な結果を示した。

[0077] 一方、50%粒子径が $10\mu\text{m}$ 未満のシリカゲル粒状物を造孔剤として用いた比較例5のコージェライト多孔質体は、平均細孔径が $10\mu\text{m}$ 未満となり、DPF用途で必要とされる $10\mu\text{m}$ 以上の平均細孔径を確保することができなかった。また、50%粒子径が $100\mu\text{m}$ を超えるシリカゲル粒状物を造孔剤として用いた比較例6の条件では、焼成の際に成形体が崩壊し、コージェライト多孔質体を得ることができなかった。

[0078] (実施例19～21)

D_{50} 、 D_{10}/D_{50} 、ないしは D_{90}/D_{50} の値が異なるシリカゲル粒状物を用意した。これらのシリカゲル粒状物を原料粒状物として用い、その原料粒状物を目開き $145\mu\text{m}$ のスクリーンを通過させて篩い分けを行った。これらの篩い分けを行ったシリカゲル粒状物を造孔剤として用い、実施例11と同様にしてコージェライト多孔質体を得た。これらのコージェライト多孔質体について気孔率及び平均細孔径を測定した結果を表4に示す。なお、篩い分けは、目開き径 $145\mu\text{m}$ の円筒状スクリーンを備え、その円筒状スクリーンの内部空間に原料粒状物を投入し、これを円筒状スクリーンの外部から風力吸引しながら篩い分けを行う気流分級機(商品名:ファインシフターMTS-D101、大川原製作所製)により行った。

[0079] [表4]

			実施例19	実施例20	実施例21
造孔材(分級前)	D_{10}	(μm)	2.7	2.8	7.6
	D_{50}		29	26	26
	D_{90}		132	95	55
	D_{10}/D_{50}		0.09	0.11	0.29
	D_{90}/D_{50}		4.6	3.7	2.1
造孔材(分級後)	D_{10}	(μm)	2.5	2.7	7.5
	D_{50}		25	24	25
	D_{90}		115	75	50
	D_{10}/D_{50}		0.1	0.11	0.3
	D_{90}/D_{50}		4.4	3.1	2
多孔質体	気孔率	(体積%)	48	49	53
	平均細孔径	(μm)	10	16	24

[0080] 実施例19のシリカゲル粒状物は、篩い分け前には D_{10}/D_{50} が0.1未満であったが前記の篩い分けを行うことにより、 D_{10}/D_{50} が0.1～0.5の範囲に制御された。実施例20及び21のシリカゲル粒状物は、当初から D_{10}/D_{50} が0.1～0.5、 D_{90}/D_{50} が2～5の範囲を満たすものであったが、前記の篩い分けを行うことにより、更にその粒度分布がシャープになった。

[0081] (実施例22～26)

D_{10}/D_{50} 、ないしは D_{90}/D_{50} の値が異なるシリカゲル粒状物を用いて、実施例11と同様にしてコーゼライト多孔質体を得た。これらのコーゼライト多孔質体について気孔率及び平均細孔径を測定した結果を表5に示す。

[0082] [表5]

			実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26
造孔剤	D_{10}	(μm)	1.5	2.5	5.8	7.5	12.5
	D_{50}		25	25	24	27	25
	D_{90}		140	125	75	62	50
	D_{10}/D_{50}		0.06	0.10	0.24	0.28	0.5
	D_{90}/D_{50}		5.6	5.2	3.1	2.3	2
多孔質体	気孔率	(体積%)	52	48	50	53	52
	平均細孔径	(μm)	10	17	18	19	25

[0083] D_{10}/D_{50} が0.1～0.5、 D_{90}/D_{50} が2～5のシリカゲル粒状物を造孔剤として用いた実施例23～26のコーゼライト多孔質体は、DPF用途で必要とされる $10\mu\text{m}$ 以上の平均細孔径を有しており、良好な結果を示した。

[0084] 一方、 D_{10}/D_{50} 、及び D_{90}/D_{50} が前記の範囲外であるシリカゲル粒状物を造孔剤として用いた実施例22のコーゼライト多孔質体は、使用したシリカゲルの粒径の割には平均細孔径が極端に小さくなり、DPF用途で必要とされる平均細孔径の下限值 $10\mu\text{m}$ を漸く確保するに留まった。

[0085] (実施例27～33)

細孔容積が異なるシリカゲル粒状物を用意し、これらのシリカゲル粒状物について微小圧縮強度を測定することにより、粒状物の機械的強度を評価した。その結果を表6に示す。また、これらのシリカゲル粒状物をシグマ型ニーダーにより1時間混練し

た後、目開き $44\mu\text{m}$ の篩いを用いて篩い分けをし、篩上に残留したシリカゲル粒状物の比率を確認することにより、粒状物の機械的強度を評価した。更に、これらのシリカゲル粒状物を用いて、実施例11と同様にしてコーゼライト多孔質体を得た。これらのコーゼライト多孔質体について気孔率及び平均細孔径を測定した結果を表6に示す。なお、微小圧縮強度については、微小圧縮試験機(商品名:MCTE-200、島津製作所製)を使用して測定した。

[0086] [表6]

	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33
造孔材	D ₁₀	6.8	7	6.9	7.5	7.3	7.3
	D ₅₀	26	26	23	25	22	25
	D ₉₀	66	65	59	61	58	60
	D ₁₀ /D ₅₀	0.26	0.27	0.3	0.3	0.33	0.29
	D ₉₀ /D ₅₀	2.5	2.5	2.6	2.4	2.6	2.4
	細孔容積 (ml/g)	0.2	0.4	0.6	1	1.5	2.2
多孔質体	微小圧縮強度 (g/f)	8	7.5	5.5	5	4.5	3
	気孔率 (体積%)	30	40	45	52	55	65
	平均細孔径 (μm)	17	18	20	25	22	21

[0087] 表6に示すように、細孔容積と微小圧縮強度の間には強い相関が認められた。具体的には、細孔容積が小さい粒状物は微小圧縮強度が高く、逆に細孔容積が大きい粒状物は微小圧縮強度が低い、という傾向を示した。

[0088] 細孔容積が0.4～2.0ml/gのシリカゲル粒状物を造孔剤として用いた実施例28～32のコーゼライト多孔質体は、DPF用途で必要とされる40体積%以上の気孔率を有しており、良好な結果を示した。

[0089] 一方、細孔容積が2.0ml/gを超える実施例32のシリカゲル粒状物はシリカゲル粒子が破壊されていることが認められた。また、細孔容積が0.4ml/g未満の実施例27のシリカゲル粒状物は得られた多孔質体の気孔率が低く、十分な造孔効果を得ることが困難となる傾向が認められた。

[0090] (実施例34～39)

細孔容積が異なるシリカゲル粒状物を用意し、これらのシリカゲル粒状物の量を変化させて、実施例11と同様にしてコーゼライト多孔質体を得た。これらのコーゼライト多孔質体について気孔率及び平均細孔径を測定した結果を表7に示す。

[0091] [表7]

		実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39
D ₁₀	(μm)	6.8	6.8	6.8	7	7	7
D ₅₀		26	26	26	26	26	26
D ₉₀		66	66	66	65	65	65
D ₁₀ /D ₅₀		0.26	0.26	0.26	0.27	0.27	0.27
D ₉₀ /D ₅₀		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
細孔容積	(ml/g)	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4
微小圧縮強度	(g/f)	8	8	8	7.5	7.5	7.5
添加量	(質量%)	13	18	24	5	13	24
気孔率	(体積%)	30	33	38	40	42	46
平均細孔径	(μm)	19	20	18	20	20	19

[0092] 細孔容積が0.4～2.0ml/gである実施例37～39のシリカゲル粒状物はセラミック原料全質量の5～24質量%の範囲でいずれもDPF用途で必要とされる40体積%以上の気孔率を有しており、良好な結果を示した。

[0093] 細孔容積が0.4ml/g未満である実施例34～36のシリカゲル粒状物はセラミック

原料全質量の24質量%まで造孔剤の量を増加させても、DPF用途で必要とされる40体積%以上の気孔率を得ることができず、十分な造孔効果を得ることが困難となる傾向が認められた。

[0094] (実施例40～42)

粒子径100 μm を超える粗大粒子の含有率が異なるシリカゲル粒状物を用意し、これらのシリカゲル粒状物を用いて、実施例11と同様の方法により得た円柱状坏土を得た。2mm×0.3mmの短冊形スリットが形成された口金が装着された外径60mm ϕ のプランジャーを別途用意し、前記の円柱状坏土をこのプランジャーに充填し、押し出し試験を行った。この際、12mm/sという速度で20分間押し出しを継続し、初期押出圧力と20分後の押出圧力を測定した結果を表8に示す。なお、粗大粒子の含有率については、シリカゲル粒状物を水に懸濁させ、目開き105 μm の篩を用いて篩い分け(湿式分級)を行い、篩上に残存した残渣量から算出した。

[0095] [表8]

			実施例40	実施例41	実施例42
造孔材	D ₁₀	(μm)	7.5	6.8	6.8
	D ₅₀		25	25	27
	D ₉₀		61	66	71
	D ₁₀ /D ₅₀		0.3	0.27	0.25
	D ₉₀ /D ₅₀		2.4	2.6	2.6
	粗大粒子	(質量%)	0.005	0.01	0.03
	細孔容積	(ml/g)	1	1.1	1
成形	初期押出圧力	(MPa)	4	5	5
	20分後押出圧力	(MPa)	4	6	15

[0096] 粗大粒子を実質的に含有しない(すなわち、粗大粒子の含有率が0～0.01質量%、粒子径100 μm 以下の粒子が99.99～100質量%)実施例40及び41のシリカゲル粒状物は初期押出圧力と20分後押出圧力との間にほとんど差がなかった。すなわち、押出圧力の上昇は認められず、良好な結果を示した。

[0097] 粗大粒子の含有率が0.01質量%を超える(すなわち、粒子径100 μm 以下の粒子が99.99質量%以下)実施例42のシリカゲル粒状物は20分後押出圧力が初期押出圧力の3倍にまで上昇し、成形性が低下する傾向が認められた。

[0098] (実施例43及び44、比較例7)

造孔剤として、それぞれ表9に示すような50%粒子径 D_{50} 等の値を有するシリカゲル粒状物、吸水性ポリマー粒子及び発泡樹脂を用意した。タルク(平均粒子径 $15\mu\text{m}$)、カオリン(平均粒子径 $7\mu\text{m}$)、及びアルミナ(平均粒子径 $2\mu\text{m}$)の各粉末に、前記造孔剤を表9に示す添加量となるよう添加し、コージェライト組成($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)となるように混合した。こうして得られたセラミック原料100質量部に対して、5質量部のメチルセルロース粉末を有機バインダーとして添加し、乾式混合を行った。その後、前記の混合物をシグマ型ニーダーにより混練して坏土を得、その坏土を真空土練機を用いて押し出すことにより、円柱状(外径 $200\text{mm}\phi$)に成形された円柱状坏土を得た。幅 0.3mm 、ピッチ 1.8mm のスリットが格子状に形成されたハニカム成形用口金が装着された外径 $200\text{mm}\phi$ のプランジャーを別途用意し、前記の円柱状坏土をこのプランジャーに充填し、押し出す方法により、隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム成形体を得た。このハニカム成形体は、外径 $145\text{mm}\phi$ 、長さ 180mm のものであった。

[0099] 上記のハニカム成形体を誘電乾燥した後、熱風乾燥で絶乾し、更に2枚羽のメタルボンド砥石で長さ 153mm に平行に切断してから、 $1380\sim 1430^\circ\text{C}$ で焼成することにより、コージェライト多孔質体を得た。このコージェライト多孔質体は、外径 $144\text{mm}\phi$ 、長さ 152mm 、セル形状が約 $1.8\text{mm}\times 1.8\text{mm}$ の正方形、隔壁厚さが 0.3mm 、セル密度が約 $30\text{セル}/\text{cm}^2$ のものであった。これらのコージェライト多孔質体について真円度、気孔率及び平均細孔径を測定した結果を表9に示す。なお、真円度については、定盤の上にコージェライト多孔質体を立て、両端面からそれぞれ $5\sim 10\text{mm}$ の位置と製品全長の中央部の位置で、光ゲージにより直径を測定し、各位置における最小径と最大径とを求めた後、各位置毎に最大径と最小径との差(最大径-最小径)を算出し、その値が最も大きい位置における当該値を真円度とした。

[0100] [表9]

			実施例43	実施例44	比較例7
シリカゲル	添加量	(質量%)	13	13	0
	D ₁₀	(μm)	6.8	6.8	—
	D ₅₀		22	22	—
	D ₉₀		59	59	—
	D ₁₀ /D ₅₀		0.31	0.31	—
	D ₉₀ /D ₅₀		2.7	2.7	—
	細孔容積	(ml/g)	2	2	—
吸水性ポリマー	添加量	(質量%)	0	2	0
	吸水倍率	(g/g)	—	20	—
	D ₅₀ (吸水後)	(μm)	—	50	—
発泡樹脂	添加量	(質量%)	0	0	1.5
	D ₅₀	(μm)	—	—	40
多孔質体	真円度	(mm)	0.2	0.3	2.8
	気孔率	(体積%)	60	65	60
	平均細孔径	(μm)	21	23	23

[0101] プランジャー成形機により成形した場合、造孔剤として、シリカゲルの粒状物又はシリカゲル粒状物と吸水性ポリマーとを使用した実施例43及び44は、発泡樹脂を使用した比較例7に比して高い真円度が得られ、気孔率も遜色ないものであった。

[0102] (実施例45及び46、比較例8)

造孔剤として、それぞれ表10に示すような50%粒子径D₅₀等の値を有するシリカゲル粒状物、吸水性ポリマー粒子及び発泡樹脂を用意した。タルク(平均粒子径15μm)、カオリン(平均粒子径7μm)、及びアルミナ(平均粒子径2μm)の各粉末に、前記造孔剤を表10に示す添加量となるよう添加し、コーゼライト組成(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)となるように混合した。こうして得られたセラミック原料100質量部に対して、5質量部のメチルセルロース粉末を有機バインダーとして添加して乾式混合を行い、更に水を添加しながら湿式混合を行った。その後、幅0.3mm、ピッチ1.8mmのスリットが格子状に形成されたハニカム成形用口金を装着した二軸の連続成形機に、上記混合物を投入し、連続的に混合物を坯土化し押し出す方法により、隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム成形体を得た。このハニカム成形体は、外径145mmφ、長さ180mmのものであった。

[0103] 上記のようにして得られたハニカム成形体について、実施例43と同様に、乾燥、切断、焼成を行ってコーゼライト多孔質体を得、それらコーゼライト多孔質体について、実施例43と同様に、真円度、気孔率及び平均細孔径を測定した。その結果を表10に示す。

[0104] [表10]

			実施例45	実施例46	比較例8
シリカゲル	添加量	(質量%)	13	13	0
	D ₁₀	(μm)	6.8	6.8	—
	D ₅₀		22	22	—
	D ₉₀		59	59	—
	D ₁₀ /D ₅₀		0.31	0.31	—
	D ₉₀ /D ₅₀		2.7	2.7	—
	細孔容積	(ml/g)	2	2	—
吸水性ポリマー	添加量	(質量%)	0	2	0
	吸水倍率	(g/g)	—	20	—
	D ₅₀ (吸水後)	(μm)	—	50	—
発泡樹脂	添加量	(質量%)	0	0	1.5
	D ₅₀	(μm)	—	—	40
多孔質体	真円度	(mm)	0.2	0.3	1.6
	気孔率	(体積%)	60	65	39
	平均細孔径	(μm)	21	23	15

[0105] 連続成形機により成形した場合、造孔剤として、シリカゲルの粒状物又はシリカゲル粒状物と吸水性ポリマーとを使用した実施例45及び46は、発泡樹脂を使用した比較例8に比して高い真円度と高い気孔率が得られた。比較例8は、連続成形機による成形過程で発泡樹脂の多くが潰れ、気孔率が大きく低下していた。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明のセラミック多孔質体は、フィルターや触媒担体等として、例えば内燃機関等の熱機関又はボイラー等の燃焼装置における排気ガス浄化装置、液体燃料又は気体燃料の改質装置、上下水の浄化処理装置等に好適に使用することができる。

請求の範囲

- [1] 化学成分として少なくともSiが含まれているセラミック多孔質体であって、成形原料中に多孔質のシリカ粉末又は多孔質のシリカ含有化合物の粉末を添加して坏土化し、得られたセラミック坏土を所定形状に成形した後、焼成することにより得られたセラミック多孔質体。
- [2] 前記多孔質のシリカ粉末又は多孔質のシリカ含有化合物の粉末が前記焼成の過程で熔融した後、他の成形原料成分と反応してシリカ含有化合物となっている請求項1に記載のセラミック多孔質体。
- [3] 前記反応により生じたシリカ含有化合物がコーゼライト組成の化合物である請求項2に記載のセラミック多孔質体。
- [4] 前記多孔質のシリカ粉末又は多孔質のシリカ含有化合物の粉末が不定形シリカ粉末又は不定形シリカ含有化合物の粉末である請求項1ないし3の何れか一項に記載のセラミック多孔質体。
- [5] 前記多孔質のシリカ粉末又は多孔質のシリカ含有化合物の粉末の嵩密度が $1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である請求項1ないし4の何れか一項に記載のセラミック多孔質体。
- [6] 前記多孔質のシリカ粉末又は多孔質のシリカ含有化合物の粉末の嵩密度が $0.2\sim 1\text{g}/\text{cm}^3$ である請求項1ないし4の何れか一項に記載のセラミック多孔質体。
- [7] 前記多孔質のシリカ粉末又は多孔質のシリカ含有化合物の粉末の添加量が当該粉末添加後における前記成形原料全体の40体積%以下である請求項1ないし6の何れか一項に記載のセラミック多孔質体。
- [8] 前記セラミック多孔質体がハニカム形状を有する請求項1ないし7の何れか一項に記載のセラミック多孔質体。
- [9] 化学成分として少なくともSiが含まれているセラミック多孔質体であって、成形原料中に50%粒子径(D_{50})が $10\sim 100\mu\text{m}$ であるシリカゲルの粒状物を添加して坏土化し、得られたセラミック坏土を所定形状に成形した後、焼成することにより得られたセラミック多孔質体。
- [10] 前記シリカゲルの粒状物が、前記50%粒子径(D_{50})との関係で、下記式(1)及び下記式(2)によって規定される粒度分布を有するものである請求項9に記載のセラミ

ック多孔質体。

$$0.1 \leq D_{10} / D_{50} \leq 0.5 \quad \cdots (1)$$

$$2 \leq D_{90} / D_{50} \leq 5 \quad \cdots (2)$$

(ただし、 D_{50} : 50%粒子径、 D_{10} : 10%粒子径、 D_{90} : 90%粒子径)

[11] 前記シリカゲルの粒状物が、アスペクト比5以下の粒子を90質量%以上含むものである請求項9又は10に記載のセラミック多孔質体。

[12] 前記シリカゲルの粒状物が、粒子径100 μ mを超える粒子を実質的に含まないものである請求項9ないし11の何れか一項に記載のセラミック多孔質体。

[13] 前記シリカゲルの粒状物が、細孔容積0.4～2.0 ml/gの多孔質体からなるものである請求項9ないし12の何れか一項に記載のセラミック多孔質体。

[14] 前記シリカゲルの粒状物が、比表面積(JIS-R1626)100～1000 m²/gの粒子からなるものである請求項9ないし13の何れか一項に記載のセラミック多孔質体。

[15] 前記シリカゲルを構成するSiの全金属元素に占める割合が、95～99.99 mol%である請求項9ないし14の何れか一項に記載のセラミック多孔質体。

[16] 前記シリカゲルの粒状物が、50%粒子径(D_{50})が10～150 μ mであるシリカゲルの原料粒状物を目開き44～210 μ mのスクリーンを通過させて篩い分けをし、その50%粒子径(D_{50})を10～100 μ mの範囲内に制御することにより得られたものである請求項9ないし15の何れか一項に記載のセラミック多孔質体。

[17] 前記シリカゲルの原料粒状物として、前記50%粒子径(D_{50})との関係で、下記式(3)及び下記式(4)によって規定される粒度分布を有するものを用いる請求項16に記載のセラミック多孔質体。

$$0.05 \leq D_{10} / D_{50} \leq 0.5 \quad \cdots (3)$$

$$2 \leq D_{90} / D_{50} \leq 8 \quad \cdots (4)$$

(ただし、 D_{50} : 50%粒子径、 D_{10} : 10%粒子径、 D_{90} : 90%粒子径)

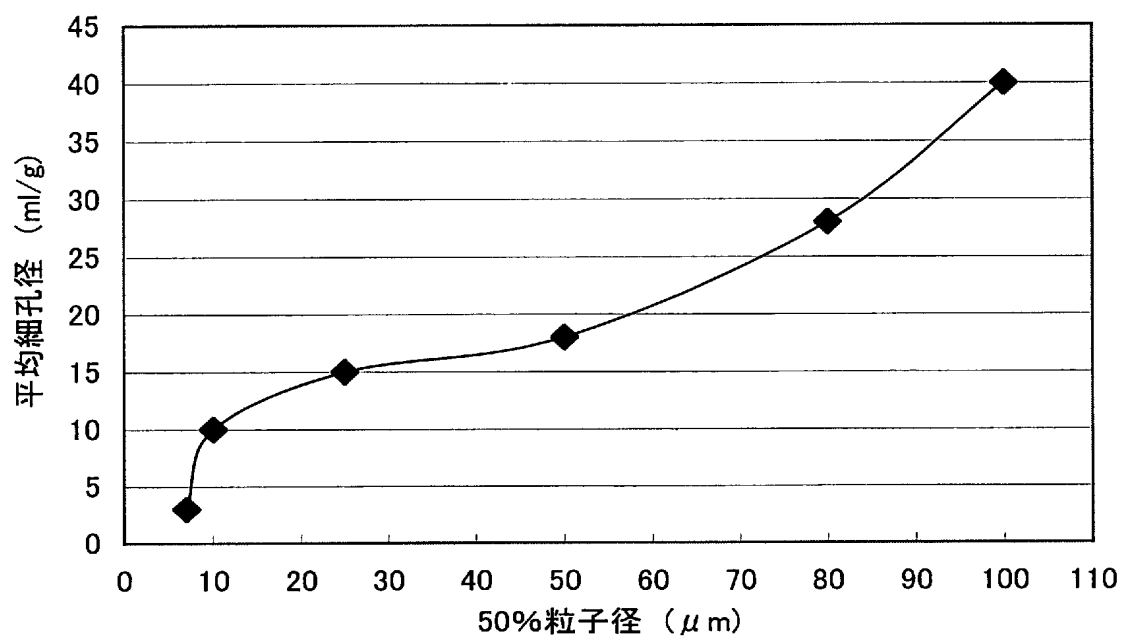
[18] 前記篩い分けを気流篩法により行う請求項16又は17に記載のセラミック多孔質体。

[19] 焼成することによりセラミック多孔質体となる成形体の製造方法であって、成形原料中にシリカゲルの粒状物、又はシリカゲルの粒状物と吸水性ポリマー粒子とを添加し

て坏土化し、得られたセラミック坏土を用いて一体成形により成形体を製造する成形体の製造方法。

- [20] 焼成することによりセラミック多孔質体となる成形体の製造方法であって、成形原料中にシリカゲルの粒状物、又はシリカゲルの粒状物と吸水性ポリマー粒子とを添加して坏土化し、得られたセラミック坏土を用いて連続成形機により成形体を製造する成形体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C04B38/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C04B38/00-38/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 61-127682 A (Kobe Steel, Ltd.), 14 June, 1986 (14.06.86), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 4-18 3, 19, 20
X Y	JP 5-213681 A (Kawata Mfg. Co., Ltd.), 24 August, 1993 (24.08.93), Par. No. [0006]; example 1 (Family: none)	1, 2, 4-8 3
Y	JP 10-99696 A (Kobe Steel, Ltd.), 21 April, 1998 (21.04.98), Examples (Family: none)	3, 19, 20

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June, 2005 (21.06.05)

Date of mailing of the international search report

05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B 38/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B 38/00-38/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 61-127682 A (株式会社神戸製鋼所) 1986. 06. 14, 全文, 全図 ファミリーなし	1, 2, 4-18 3, 19, 20
X Y	JP 5-213681 A (株式会社カワタ) 1993. 08. 24, 段落 0006, 実施例 1 ファミリーなし	1, 2, 4-8 3
Y	JP 10-99696 A (株式会社神戸製鋼所) 1998. 04. 21, 実施例 ファミリーなし	3, 19, 20

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 06. 2005

国際調査報告の発送日

05.07.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

8825